

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-183303

(43)Date of publication of application : 11.11.1982

(51)Int.Cl.

C01B 3/56

C01B 3/36

(21)Application number : 56-067601

(71)Applicant : JGC CORP

(22)Date of filing : 07.05.1981

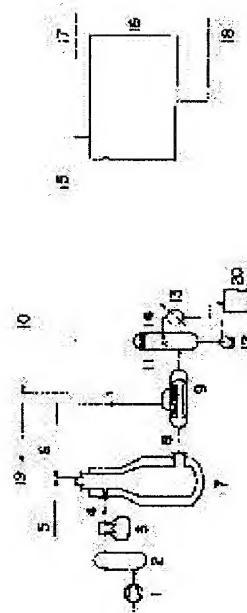
(72)Inventor : TAKENAKA SENJI  
ONO SHUICHI

## (54) HYDROGEN RECOVERY FROM COKE OVEN GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To recover a large amount of hydrogen effectively, by oxidizing partially a coke oven gas with oxygen gas, introducing it into a PSAH2 device.

CONSTITUTION: A coarse coke oven gas is pressurized by the compressor 1, a polymerizable substance is eliminated by the hot bottle 2, and, if necessary, the gas is preheated by the heater 3. The coke oven gas 4 is introduced to the partially oxidizing reactor 7, and partially oxidized in the presence of the oxygen gas 5 and the steam 6 at 900W1,700° C at about 15atm. The gas 8 after the partial oxidation is subjected to heat recovery by the waste heat boiler 9, cooled by the scrubber 11 and simultaneously carbon is removed. The gas is sent through the mist separator 14 to the PSAH2 device 16 and hydrogen is recovered. By this method, a large amount of the high-purity hydrogen gas 18 can be obtained effectively.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—183303

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 3/56  
3/36

識別記号

庁内整理番号  
7059—4G  
7059—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ コークス炉ガスからの水素回収方法

⑯ 発明者 大野修一

横浜市緑区藤が丘2—1—6

⑰ 特 願 昭56—67601

⑰ 出 願 人 日揮株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)5月7日

東京都千代田区大手町2丁目2  
番1号

⑲ 発 明 者 竹中戦児

⑲ 代 理 人 弁理士 伊東辰雄 外1名

横須賀市岩戸3—10—6

明 細 書

1. 発明の名称

コークス炉ガスからの水素回収方法

2. 特許請求の範囲

コークス炉ガスからの水素回収方法において、  
PSA H<sub>2</sub>装置による水素回収の前処理として900～  
1700℃で部分酸化を行なうことを特徴とする前  
記コークス炉からの水素回収方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はコークス炉ガスからの水素回収方法に  
関し、詳しくはPSA (プレッシャー スウィング アドソ  
ープション) H<sub>2</sub>装置によりコークス炉ガス中に多量に  
含まれる水素を水素を回収する際に、前処理とし  
て部分酸化を行なうことによってコークス炉ガス  
を改質するコークス炉ガスからの水素回収方法に  
関する。

コークスの製造に際し生ずる高温乾留ガスは多  
種多様の物質が含まれているが、急冷(水洗を含  
む)によるタール、ガス液の除去、ナフタリン捕  
集、アンモニアの除去、脱硫、吸収油によるベン

ゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物(以  
下、BTXという)の除去脱硫等の処理を経て、主  
に水素を50～60 vol%，COを5～10 vol%，低  
級炭化水素を20～35 vol%程度含むコークス炉  
ガスとなる。このコークス炉ガスは原料石炭、乾  
留条件及び乾留ガスの処理手段によって組成に多  
少の変動はあるものの、前記したように水素、一  
酸化炭素、低級炭化水素を主成分としている点で  
変わりがない。しかしこれらコークス炉ガスには  
重合し易いジエン類、ジエン類重合を誘引する窒  
素酸化物や酸素、或いは微量の有機硫黄化合物、  
未だ残存するBTX等も含まれている。

このためコークス炉ガスは水素、一酸化炭素を  
含むにも拘らず、水素あるいは他の合成用原料と  
してはそのまま供し得ず所内燃料、都市ガスとし  
て使用されているのが実情である。それはコーク  
ス炉ガスを原料ガスに供しようとする、ジエン  
類の重合生成物あるいはNO<sub>x</sub>に起因する重合生成  
物やナフタリンによる機器の閉塞あるいは酸素-  
硫化水素の共存のために生ずる硫黄の析出及びそ

れに基づく機器の閉塞等のトラブルが生ずるからである。

コークス炉ガスを精製して合成用原料とする試みは種々なされている。例えば、特願昭55-107,671号においては、BTX等を除く目的で前処理を行なった後、コークス炉ガスを常圧乃至50 kg/cm<sup>2</sup>G, 100~500℃の条件下で水添脱硫触媒と接触させなおガス中に残存する微量のジエン類、酸素及び硫化物等を選択的に水添することによってコークス炉ガスを精製するものである。また、特開昭55-80,701号はコークス炉ガスから水素回収することを目的としたもので、コークス炉ガスをゼオライトで吸着分離して水素を回収するにあたり、水素回収工程前において予め活性炭でタール、ナフタリン等の不純物を吸着処理することによって、ゼオライトの劣化を防止し、連続的に水素を回収するものである。

しかしながら、これら従来法においてはいずれもコークス炉ガスから水素を有効に回収するには複雑なプロセス構成となり、簡単な装置での処理

法が期待されていた。

本発明はかかる見地からなされたもので、コークス炉ガスから有効かつ多量にかつ簡便な装置で水素を回収する方法を提供することを目的とする。

本発明者は前記目的に沿って研究の結果、製鉄所において空気分離器により製造されている酸素ガスに着目して、PSA H<sub>2</sub>装置によりコークス炉ガスから水素を回収する前処理として、前記酸素ガスを利用して部分酸化を行なうことによって前記目的を満足する方法が得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

コークス炉ガスからの水素回収方法において、PSA H<sub>2</sub>装置による水素回収の前処理として950~1700℃で部分酸化を行なうことを特徴とする前記コークス炉からの水素回収方法である。

本発明において使用されるコークス炉ガスとは、従来から使用されている水急冷、クーラー、ナフタリン捕集塔、アンモニア吸収塔、軽油捕集塔、脱硫塔で有効成分の回収、有害成分の除去を一通

り行なった後の浄化したコークス炉ガスをいう。

他方コークス炉から出てくる高温の粗コークス炉ガスを原料とした場合、ナフタリン捕集、BTXの吸収、脱硫等の操作が不要となり、経済的に水素を回収できると予想される。しかし、ガス送給中にタール、ガス液、BTX等が凝縮付着するため、これらのガスを昇圧し効率よく部分酸化するためのコンプレッサーやバーナーが工業化されていない。従って、粗コークス炉ガスを加圧下で部分酸化することは現実には行ない得ない。

本発明におけるコークス炉ガスの組成の一例を示すと第1表のごとくである。

第 1 表

H <sub>2</sub>	55~58 vol%	ベンゼン	5~13 g/Nm <sup>3</sup>
CO	6~7 "	トルエン	0.5~1.5 "
CO <sub>2</sub>	1~2 "	キシレン	0.5~1.0 "
N <sub>2</sub>	3~5 "	ナフタリン	0.5~1.0 "
O <sub>2</sub>	0.1~0.2 "	タールミスト	10~20 mg/Nm <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	25~30 "	有機イオウ	0.1~0.2 "(Sとして)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.03~0.1 "	H <sub>2</sub> S	0.3~0.5 "
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3~5 "	NO	3~5 ppm
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5~2 "	NH <sub>3</sub>	0.03~1.0 g/Nm <sup>3</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.2~0.4 "	HCN	0.05~2 "
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.1~0.3 "		

この浄化したコークス炉ガスにおいても未だBTX、有機イオウ等の微量成分の他アセチレン、NO<sub>x</sub>等の重合性物質が含まれている。従ってこのコークス炉ガスを部分酸化する前に、高温滞留槽（ホットボトル）を設け、アセチレン、NO<sub>x</sub>等の重合性物質を積極的に該高温滞留槽の内壁に付着

重合させ除去することが望ましい。

本発明において部分酸化反応は酸素およびスチームの存在下で行なわれる。酸素量はコークス炉ガス  $1 \text{ Nm}^3$  に対して  $0.05 \sim 0.6 \text{ Nm}^3$ 、好ましくは  $0.2 \sim 0.4 \text{ Nm}^3$ 、スチーム量はコークス炉ガス  $1 \text{ Nm}^3$  に対して  $0.05 \sim 0.3 \text{ kg}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 0.2 \text{ kg}$  が適当である。温度条件は、 $900 \sim 1700^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、圧力条件は常圧  $\sim 40 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、好ましくは  $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$  が適当である。この時、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_n\text{H}_m$  等の炭化水素は分解改質して  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  となり原料のコークス炉ガス中の水素よりも多量の水素が生成される。この時、特に吸着剤、触媒等を汚染、劣化させる BTX、ナフタリン、有機硫黄化合物は分解改質され、これらのコークスガス中の不純物成分に対する前処理が不要となる。反応温度が  $900^\circ\text{C}$  未満では炭素粒子が生成が著しくなり、また  $1700^\circ\text{C}$  を超えると回収される単位水素当りの酸素使用量が増加し、さらに生成ガス中の  $\text{CO}_2$  濃度が高くなるため経済性上、並びに PSA  $\text{H}_2$  装置の水素回収率上それぞれ好まし

くない。

部分酸化反応が行なわれた水素、 $\text{CO}_2$  に富むコークス炉ガスは熱回収され、さらに冷却およびカーボンが除去され、最終的に PSA  $\text{H}_2$  装置で高品質の水素回収が行なわれる。

以上のごとく本発明においては、製鉄所で生成され安価に入手できる酸素ガスを利用した部分酸化を PSA  $\text{H}_2$  装置による水素回収の前処理として行なうことによって、原料コークス炉ガス中に当初含まれるよりも多量の水素ガスを得ることができる。また、従来必要であった残存 BTX、ナフタリンの除去、硫化水素除去等の工程が不要のため装置が簡便となる。さらに、熱回収によりプロセス上必要なスチームを発生することができ、しかも原料コークス炉ガス中に含まれる微量の酸素ガスも部分酸化反応において完全に消費されるため、従来該酸素ガスの存在により起因する PSA 吸着剤上への硫黄の析出を防止する酸素除去装置が不要となる等の利点を有する。

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明

する。

#### 実施例

コンプレッサー 1 で昇圧され、ホットボトル 2 で重合性物質を除去し、さらに必要に応じヒーター 3 で予熱された第 2 表に示す組成のコークス炉ガス 4 ( $1804.2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) は部分酸化反応器 7 にて、酸素ガス 5 ( $\text{N}_2: 2.0 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 、 $\text{O}_2: 508.9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) およびスチーム 6 ( $265 \text{ kg/h}$ ) の存在下で  $1300^\circ\text{C}$ 、 $15 \text{ 気圧}$  で反応を行なった。このとき、コンプレッサーの昇圧動力は  $320 \text{ kW}$  を要した。部分酸化後のガス 8 の組成を第 3 表に示す。

第 3 表部分酸化後のガス組成

$\text{H}_2$	$1857.1 (\text{Nm}^3/\text{h})$	
$\text{CO}$	$714.6 ( \text{ " } )$	
$\text{CO}_2$	$90.4 ( \text{ " } )$	
$\text{N}_2$	$78.5 ( \text{ " } )$	
$\text{O}_2$	$- ( \text{ " } )$	
$\text{CH}_4$	$2.7 ( \text{ " } )$	
$\text{C}_2\text{H}_6$	$- ( \text{ " } )$	
$\text{C}_n\text{H}_m$	$- ( \text{ " } )$	
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{tr} ( \text{ " } )$	
dry TOTAL	$2743.3 ( \text{ " } )$	
$\text{H}_2\text{O}$	$670.6 (\text{Nm}^3/\text{h})$	
wet TOTAL	$3413.9 ( \text{ " } )$	

第 2 表コークス炉ガス組成

$\text{H}_2$	$1002.9 (\text{Nm}^3/\text{h})$	
$\text{CO}$	$120.9 ( \text{ " } )$	
$\text{CO}_2$	$46.4 ( \text{ " } )$	
$\text{N}_2$	$76.5 ( \text{ " } )$	
$\text{O}_2$	$1.8 ( \text{ " } )$	
$\text{CH}_4$	$500.3 ( \text{ " } )$	
$\text{C}_2\text{H}_6$	$27.8 ( \text{ " } )$	
$\text{C}_n\text{H}_m$	$27.8 ( \text{ " } )$	
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{tr} ( \text{ " } )$	
dry TOTAL	$1804.4 ( \text{ " } )$	

部分酸化後ガス8を廃熱ボイラー9で熱回収した後、スクラパー11で冷却およびカーボン除去が行なわれ、さらにミスト分離器14を経てPSA H<sub>2</sub>装置16にて水素回収が行なわれ1300 Nm<sup>3</sup>/h (純度99.99%)の水素ガス18を得た。水素ガス回収前ガス15の組成および水素ガス回収後ガス17の組成をそれぞれ第4表、第5表に示す。

第5表水素ガス回収後ガス組成

H <sub>2</sub>	557.1 (Nm <sup>3</sup> /h)
CO	714.6 ( " )
CO <sub>2</sub>	90.4 ( " )
N <sub>2</sub>	78.5 ( " )
O <sub>2</sub>	-
CH <sub>4</sub>	2.7 ( " )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-
H <sub>2</sub> S	tr ( " )
dry TOTAL	1443.3 ( " )

第4表水素ガス回収前ガス組成

H <sub>2</sub>	1857.1 (Nm <sup>3</sup> /h)
CO	714.6 ( " )
CO <sub>2</sub>	90.4 ( " )
N <sub>2</sub>	78.5 ( " )
O <sub>2</sub>	-
CH <sub>4</sub>	2.7 ( " )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	-
H <sub>2</sub> S	tr ( " )
dry TOTAL	2743.3 ( " )
H <sub>2</sub> O	14.8 (Nm <sup>3</sup> /h)
wet TOTAL	2758.1 ( " )

#### 比較例

前記第2表に示す組成のコークス炉ガスを先願である特願昭55-107,671号の方法および特開昭55-80,701号の方法により処理して実施例と同量の製品水素ガスを得ようとした。

これらの場合、原料コークス炉ガスとして3340 Nm<sup>3</sup>/Hr (dry)を必要とし、製品水素ガスとして1300 Nm<sup>3</sup>/Hr (純度99.99%)を夫々得た。

コンプレッサーの昇圧動力は、実施例と同じ15 kg/cm<sup>2</sup>・Gまで昇圧したところ595 kWを要した。

#### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すプロセスシートである。

1：コンプレッサー、2：ホットボトル、3：ヒーター、4：コークス炉ガス、5：酸素ガス、6：スチーム、7：部分酸化反応器、8：部分酸化後ガス、9：廃熱ボイラー、10：ボイラー給水、11：スクラパー、12：ポンプ、13：クーラー、14：ミスト分離器、15：水素ガス回収前ガス、16：PSA H<sub>2</sub>装置、17：水素ガス回

収後ガス、18：回収水素ガス、19：スチーム  
20：カーボン分離器。

特許出願人 日 揮 株 式 会 社  
代 理 人 弁理士 伊 東 辰 雄  
" " 伊 東 哲 也

第 1 図

